

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER
CROSS REFERENCE
SECONDARY ACCESSION
TITLE

90-276099/37

API 9054135

C90-119313

Addn. of 1-olefin(s) to 1,3-diene(s) - using catalyst contg. iron, nickel, palladium or chromium salt, organo-magnesium or -lithium cpd., and 1,4-di:aza-1,3-diene

E17 J04 E14

DERWENT CLASSES

PATENT ASSIGNEE

(FARH) HOECHST AG

INVENTORS

EHLERS J, DIECK H

NUMBER OF PATENTS

1

PATENT FAMILY

DE3906434-A 90.09.06 (9037)

PRIORITY

89.03.01 89DE-906434

APPLICATION DETAILS

89.03.01 89DE-906434

INT'L. PATENT CLASS.

C07B-037/02 C07C-011/12

ABSTRACT

(DE3906434)

Addn of a 1-olefin of formula $R_1-CH=CH_2$ (I) (with $R_1 = H$, 1-10C alk(ox)yl, 3-10C omega-alkenyl or 6-10C aryl) to a 1,3-diene of formula $R_2-CH=CR_3-CR_4=CR_5R_6$ (II) (with $R_2-R_6 = H$, 1-4C alkyl, 2-4C alkenyl or 6-10C aryl); the process comprises reaction of (I) with (II) at -25 to +50C in the presence of a ternary catalyst system contg. mainly (a) salt(s) of Fe, Ni, Pd or Cr, (b) a Grignard reagent or a Li or Mg alkyl and (c) a 1,4-diaza-1,3-diene of formula $R_7-N=CR_8-CR_9=N-R_{10}$ (III) (with $R_7, R_{10} = 1-8C$ alkyl or 6-10C aryl; $R_8, R_9 = H$ or 1-8C alkyl, or both can form a carbocycle with the attached C atoms; $R_9 + R_{10}$ can also form a N-heterocycle.)

USE/ADVANTAGE - Enables the addn. of (I) and (II) to form opt. substd. hexadienes, with considerable control of the isomeric compsn. of the prod. by appropriate choice of ligand (II); addn. reaction requires a lower temp. than with prior-art ternary catalysts based on organo-Al cpds. and di-aza-type ligands. (12pp Dwg.No.0/0)

Best Available Copy

This Page Blank (uspto)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3906434 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 06 434.4
㉑ Anmeldetag: 1. 3. 89
㉒ Offenlegungstag: 6. 9. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 07 B 37/02
C 07 C 11/12
// C 07 D 213/53,
521/00

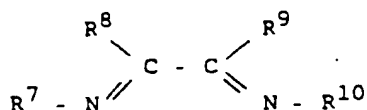
DE 3906434 A1

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Ehlers, Jens, Dr., 4200 Oberhausen, DE; Dieck,
Heindirk tom, Prof. Dr., 2000 Hamburg, DE

㉔ Verfahren zur Addition eines 1-Olefins an ein 1,3-Dien

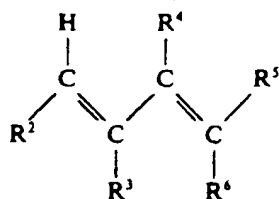
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Addition eines 1-Olefins an ein 1,3-Dien bei -25 bis +50°C in Gegenwart eines ternären Katalysatorsystems, das im wesentlichen aus (1) mindestens einem Salz des Fe, Ni, Pd oder Cr, (2) einem Grignard-Reagenz, einem Lithiumalkyl oder einem Magnesiumalkyl, und (3) einem 1,4-Diaza-1,3-dien der allgemeinen Formel



besteht, worin die Reste R⁷ bis R¹⁰ folgende Bedeutungen haben
R⁷, R¹⁰ können C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl sein
R⁸, R⁹ können H oder C₁-C₈-Alkyl sein oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Carbocyclus bilden
R⁸ und R¹⁰ können zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus bilden.
Bei der Umsetzung entsteht ein zweifach ungesättigtes, ggf. substituiertes Hexan.

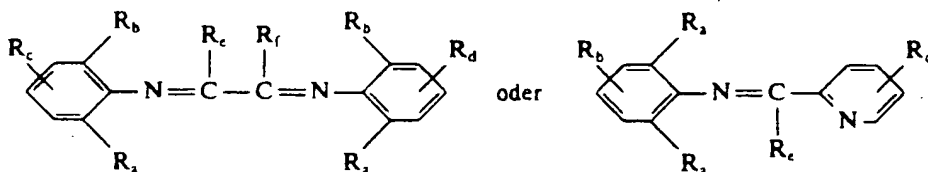
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Addition eines 1-Olefins der allgemeinen Formel $R^1-CH=CH_2$, wobei $R^1 = H, C_1-C_{10}$ -Alkyl, C_3-C_{10} -omega-Alkenyl, C_1-C_{10} -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryl ist, an ein 1,3-Dien der allgemeinen Formel



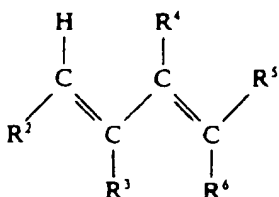
wobei die R^2 bis R^6 gleich oder verschieden sein können und H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder C_6-C_{10} -Aryl bedeuten. Bei diesem Verfahren wird ein mit R^1 bis R^5 substituiertes, doppelt ungesättigtes Hexaderivat erhalten.

Ein solches Verfahren ist bereits bekannt aus US-PS 39 27 137. Dabei wird ein ternäres Katalysatorsystem benutzt, das aus 1) einem Eisensalz oder -komplex, 2) einer Organoaluminiumverbindung und 3) einer die Gruppe $-N=C-C=N-$ enthaltenden Verbindung besteht. Die unter 3) genannten Verbindungen können dabei die Struktur

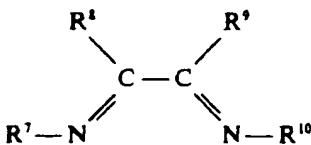


haben. Als Reaktionstemperatur wird 60 bis 130°C angegeben.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Temperaturen von -25 bis $+50^\circ\text{C}$ arbeiten kann, wenn man statt der (zur Reduktion der Eisenverbindung erforderlichen) Organoaluminiumverbindung ein Grignard-Reagenz, ein Lithiumalkyl oder ein Magnesiumalkyl einsetzt. Statt einer Eisenverbindung kann man auch eine Nickel-, Palladium- oder Chromverbindung verwenden. Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Addition eines 1-Olefins der allgemeinen Formel $R^1-CH=CH_2$, wobei $R^1 = H, C_1-C_{10}$ -Alkyl, C_3-C_{10} -omega-Alkenyl, C_1-C_{10} -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryl ist, an ein 1,3-Dien der allgemeinen Formel



wobei die R^2 bis R^6 gleich oder verschieden sein können und H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder C_6-C_{10} -Aryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1-Olefin und das 1,3-Dien bei -25 bis $+50^\circ\text{C}$ in Gegenwart eines ternären Katalysatorsystems miteinander umsetzt, das im wesentlichen aus (1) mindestens einem Salz des Fe, Ni, Pd oder Cr, (2) einem Grignard-Reagenz, einem Lithiumalkyl oder einem Magnesiumalkyl, und (3) einem 1,4-Diaza-1,3-dien der allgemeinen Formel



besteht, wobei die Reste R^7 bis R^{10} folgende Bedeutung haben

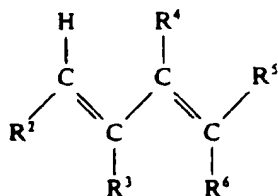
R^7, R^{10} können C_1-C_6 -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sein

R^8, R^9 können H oder C_1-C_6 -Alkyl sein oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Carbocyclus bilden

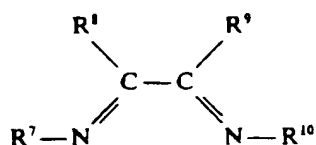
R^9 und R^{10} können zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus bilden.

Man kann den Katalysator jedoch auch vorher separat herstellen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

daher ein Verfahren zur Addition eines 1-Olefins der allgemeinen Formel $R^1-CH=CH_2$, wobei $R^1=H$, C_1-C_{10} -Alkyl, C_3-C_{10} -omega-Alkenyl, C_1-C_{10} -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryl ist, an ein 1,3-Dien der allgemeinen Formel



wobei die R^2 bis R^6 gleich oder verschieden sein können und H, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder C_6-C_{10} -Aryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1-Olefin und das 1,3-Dien bei -25 bis $+50^\circ\text{C}$ in Gegenwart eines Katalysators miteinander umsetzt, der durch Anlagerung eines 1,4-Diaza-1,3-diens der allgemeinen Formel



an ein Fe-, Ni-, Pd- oder Cr-Salz und anschließende Reduktion des Anlagerungsprodukts mit einem Grignard-Reagenz, einem Lithiumalkyl oder einem Magnesiumalkyl hergestellt worden ist, wobei die Reste R^7 bis R^{10} folgende Bedeutung haben

R^7, R^{10} können C_1-C_8 -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl sein

R^8, R^9 können H oder C_1-C_8 -Alkyl sein oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Carbocyclus bilden

R^9 und R^{10} können zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus bilden.

Vorzugsweise verwendet man ein Eisensalz oder einen Eisenkomplex, beispielsweise ein Halogenid, Sulfat, Carboxylat oder Acetylacetonat. Besonders bevorzugt ist FeCl_2 .

Falls die Reste R^9 und R^{10} zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus bilden, so handelt es sich dabei vorzugsweise um den Pyridyl-Rest.

Als 1-Olefine sind z. B. 1-Dodecen, 1-Decen, 1-Octen, 1-Hexen, 1-Penten, 1-Buten, Propen, Ethen, Vinylcyclohexen, Styrol, aber auch doppelt terminale Olefine wie 1,5-Hexadien oder auch Alkylvinylether geeignet. Vorzugsweise verwendet man 1-Hexen, 1-Penten, 1-Buten, Propen, Ethen, Vinylcyclohexen, Styrol, Methylvinylether oder Ethylvinylether, insbesondere aber Propen, Ethen, Styrol, Methylvinylether oder Ethylvinylether.

Als Dienkomponenten können beispielsweise 1,3-Octadien, Piperylen, 2-Methyl-1,3-pentadien, 3-Methyl-1,3-pentadien, trans-2,4-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, 1,3-Hexadien oder Butadien eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man Isopren, Piperylen, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Hexadien oder Butadien.

Es können ferner technische Gemische von Dienen und terminalen Olefinen, wie sie als C_4 - oder C_5 -Schritte beim "steam-cracking" anfallen, ohne vorherige Abtrennung der Alkin- oder Allen-Komponenten umgesetzt werden.

Die 1,4-Diaza-1,3-diene (im folgenden auch als "Diazaadiene" oder "DAD" bezeichnet), deren Metall-Komplexe den Katalysator bei der erfindungsgemäßen Umsetzung bilden, sind Schiffsche Basen aus vicinalen Dicarbonylverbindungen mit aliphatischen primären Aminen, aromatischen primären Aminen sowie chiralen carbocyclischen Aminen. Als vicinale Dicarbonylverbindungen kommen z. B. Glyoxyl, Alkylglyoxale (wie Methylglyoxal), Diacetyl, 1,2-Cyclohexandion oder Campherchinon in Frage. Die aliphatischen primären Amine können n-Alkyl-, sec.-Alkyl- oder tert.-Alkylreste tragen; in Frage kommen z. B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isopropylamin, Cyclohexylamin, Diisopropylmethylamin, tert.-Butylamin. Als aromatische primäre Amine kommen z. B. Anilin und Alkylaniline in Frage, als chirale carbocyclische Amine z. B. Methylamin und Bornylamin.

Bevorzugt als Diazaadien (DAD) wird Diacetyldianil, Glyoxal-bis(2,6-dimethylanil), Glyoxal-bis(isopropylamin), Glyoxal-bis(diisopropylmethylimin) oder Biacetyl-bis(2,6-dimethylanil).

Pyridylimine (PYM) sind spezielle DAD, nämlich Schiffsche Basen aus Pyridin-2-aldehyd oder 2-Acyl-pyridinen mit den genannten primären Aminen. Bevorzugt als PYM wird 2-Benzoylpyridin-(R)-menthylimin.

Die erfindungsgemäß benutzten Metall-DAD-Katalysatoren werden durch Anlagerung von DAD an ein Fe-, Ni-, Pd- oder Cr-Salz oder einen ihrer Komplexe, vorzugsweise ein Halogenid oder Sulfat, und anschließende Reduktion hergestellt. Für die Reduktion können Grignard-Reagentien, Lithiumalkyle, oder Magnesiumalkyle, besonders aber Magnesium-Butadien ($x2\text{THF}$) oder Magnesium-Isopren eingesetzt werden. Die Reduktion wird im allgemeinen zu Beginn der Addition im Reaktionsgemisch vorgenommen. Die erfindungsgemäße Additionsreaktion wird bei Temperaturen von -25 bis $+50^\circ\text{C}$ durchgeführt, vorzugsweise bei 0 bis $+50^\circ\text{C}$. Als Reaktionsmedium kann man unter den Reaktionsbedingungen inerte Flüssigkeiten wie Benzol, Toluol, Xylole, Hexan, Cyclohexan, Tetrahydrofuran verwenden. Man kann aber auch das zur Reaktion eingesetzte Olefin

selbst als Reaktionsmedium verwenden, falls das Olefin unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist. Vorzugsweise arbeitet man ohne externes Lösungsmittel, d. h. entweder mit dem Olefin als Lösungsmittel oder ganz ohne Lösungsmittel.

Der Katalysator wird dem Gemisch aus (flüssigem) Dien und einem höheren (flüssigen) Olefin zugegeben, oder er wird bei niedriger Temperatur zu dem (flüssigen) Dien gegeben und dann ein niederes (gasförmiges) Olefin unter Druck eingeleitet. Der Katalysator ist nach Ende der Reaktion weiterhin aktiv bzw. neu verwendbar.

Das Molverhältnis Dien : Olefin kann abhängig vom eingesetzten Olefin in weiten Grenzen, etwa zwischen 10 : 1 bis 1 : 10 schwanken. Normalerweise wird das Olefin in einem Molverhältnis von ca. 10 : 1 bis 1 : 1 (Olefin : Dien) eingesetzt. Bevorzugt ist ein Olefin : Dien-Verhältnis von 10 : 1 bis 5 : 1.

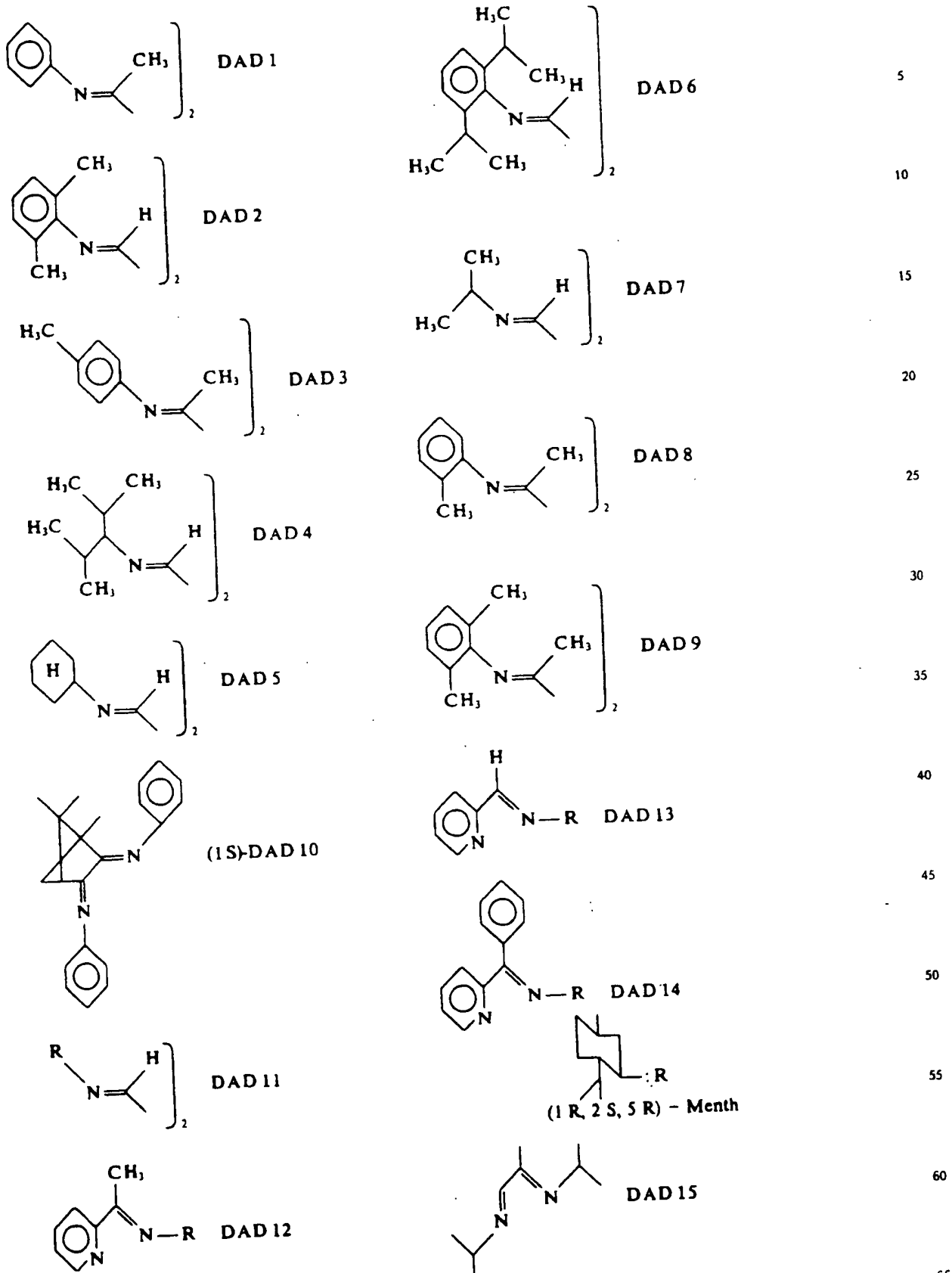
Die Reaktion führt zu einem zweifach ungesättigten, ggf. substituierten Hexan. Je nach Substitutionsmuster des Diens bzw. des Olefins können bei der erfindungsgemäßen acyclischen Verknüpfung verschiedene Isomere entstehen. Durch geeignete Wahl des DAD-Liganden am Metall lassen sich die Mengenverhältnisse verschiedener isomerer Produkte in weiten Grenzen steuern. So kann bei der Verknüpfung von Isopren mit einem Olefin wie 1-Buten die Verknüpfung von 97,6 an Position 1 des Isoprens (mit DAD = Biacetyl-bis (2,6-dimethylanil)) umgelenkt werden zu 97% an Position 4 des Isoprens (mit DAD = Glyoxalbis (isopropylimin). Bei der Verknüpfung von Propen mit verschiedenen Dienen kann von 100% Anbindung an C1 umgelenkt werden auf bis zu 88% an C2. An einem gegebenen Dien, z. B. Isopren, kann bei der Verknüpfung mit 1-Buten von 93% Anbindung an C1 (z. B. mit Glyoxalbis(isopropylimin) gesteuert werden zu 100% an C2 des Butens (z. B. mit Biacetyl-bis(2,6-dimethylanil)). Der extrem starke Einfluß der sterischen und elektronischen Eigenschaften des NN-Liganden läßt sich auch für die enantioselektive Verknüpfung ausnutzen, indem chirale, optisch reine DAD oder PYM verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die Prozente sind stets Gewichtsprozente, falls nicht anders angegeben. Die Abkürzungen VCH und COD bedeuten Vinylcyclohexen und Cyclooctadien.

Schema 1 zeigt die in den Beispielen eingesetzten Diazadiene DAD1 bis DAD9. Schema 2 zeigt einige weitere gut geeignete Diazadiene (DAD10 bis DAD15).

Dabei haben die Abkürzungen DAD1 bis DAD15 folgende Bedeutungen:

- DAD1 = Diacetyl-dianil
- DAD2 = Glyoxal-bis-(2,6-dimethylanil)
- DAD3 = Glyoxal-bis-(4-methylanil)
- DAD4 = Glyoxal-bis-(diisopropylmethylimin)
- DAD5 = Glyoxal-bis-cyclohexylimin
- DAD6 = Glyoxal-bis-(2,6-diisopropylanil)
- DAD7 = Glyoxal-bis-isopropylimin
- DAD8 = Diacetyl-bis-(2-methylanil)
- DAD9 = Diacetyl-bis-(2,6-dimethylanil)
- DAD10 = Campherchinon-bis-anil
- DAD11 = Glyoxal-bis-methylimin
- DAD12 = 2-Acetylpyridin-menthylimin
- DAD13 = Pyridin-2-aldehyd-menthylimin
- DAD14 = 2-Benzoylpyridin-menthylimin
- DAD15 = Methylglyoxal-bis-isopropylimin



Olefine mit einem Siedepunkt über ca. 30°C wurden über Calciumhydrid destilliert. Butadien, 1-Buten und Ethen wurden über Molsieb 4 Å geleitet und so getrocknet. Propen wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Umsetzungen wurden wie folgt ausgeführt: (DAD)FeCl₂ und Mg-Butadien x 2 THF wurden in das

Reaktionsgefäß gefüllt und die Olefine zupipettiert bzw. einkondensiert. Auf Lösungsmittel wurde in der Regel verzichtet. Versuche mit Ethen oder Propen wurden in Glasampullen durchgeführt. Die Ampullen mit Reaktionsmischung wurden auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs abgekühlt und unter Vakuum abgeschmolzen. Zusammen mit Trockeneis wurden diese in Stahlautoklaven (250–500 ml) eingeschlossen. Der sich bei Erwärmung aufbauende Gegendruck reichte aus, um die Ampullen vor dem Bersten zu bewahren.

Der Ampulleninhalt wurde geschüttelt, indem der Laborautoklav langsam um eine gekippte Achse gedreht wurde (KPG-Rührer). Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav auf -78°C abgekühlt und die Ampulle rasch in flüssigem Stickstoff abgekühlt. Anschließend wurde die Ampulle geöffnet und ihr Inhalt in Diethylether gegeben. Mit verd. Schwefelsäure wurde gewaschen, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert.

I. Umsetzungen mit Butadien

Beispiel 1

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien = 2 THF
21, g (40 mmol) Butadien
7,8 g (280 mmol) Ethen

wurden bei Raumtemperatur geschüttelt. Abhängig von der Reaktionszeit fand man unterschiedliche Gehalte an (Z)-1,4-Hexadien = 1 und 2-(E)-4-(Z)-Hexadien = 2. Ihre Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch.

	Reaktionszeit [h]				
	1	2	4,5	7,5	48
1 [%]	96	99	96	85	21
2 [%]	4	1	4	15	79
Codimeren- ausbeute [%]	1,7	4,5	14	55	97

Beispiele 2–4

0,28 mmol (DADX)FeCl₂, X = 1, 2, 3
100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
2,1 g (40 mmol) Butadien
ca. (149 mmol) Propen

Nach 18 h wurden abhängig vom verwendeten Liganden DADX folgende Verteilungen von 1,6-Heptadien = 3 und 2-Methyl-1, (Z)-4-hexadien = 4 gefunden:

Beispiel	Ligand	3 [%]	4 [%]	COD [%]	VCH [%]	Umsatz [%]
2	DAD1	43	15	20	20	58
3	DAD2	2	90	7	—	80
4	DAD3	25	12	31	27	77

Beispiel 5–8

0,28 mmol (DADX)FeCl₂, X = 1, 4, 5, 6
100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
2,1 g (40 mmol) Butadien
4,2 g (75 mmol) 1-Buten

und 1 ml Toluol als innerer Standard wurden 16 h in Glaskolben gerührt. Neben VCH und COD wurden 5-Methyliden-(Z)-2-hepten = 7 und 1,6-Octadien = 8 als Hauptprodukte gefunden. Nebenprodukte mit bis zu 10% Anteil wurden bei genauer Analyse eines toluolfreien Katalyseansatzes (mittels (DAD1)FeCl₂) als 2,6-Octadien = 5 und 3-Methyl-1,6-heptadien = 6 identifiziert.

Zwei Stunden nach Beginn der Umsetzungen wurden Proben gezogen und gaschromatographisch analysiert. Das Verhältnis der Produkte unterschied sich nicht von demjenigen, welches nach 16stündigem Rühren ermittelt wurde. In Beispiel 7 war die Reaktion bereits nach dieser kurzen Zeit vollständig abgelaufen.

Beispiel	Ligand	7 [%]	8 [%]	VCH [%]	COD [%]	Umsatz [%]	Reakt. zeit[h]
5a	DAD1	15	13	28	30	90	16
6	DAD5	17	12	30	32	70	10
7	DAD4	80	—	—	16	98	2
8	DAD6	92	—	—	5	80	16

Beispiel 5b

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 4,5 g C₄-Schnitt

Leicht flüchtige Edukte waren nach 2 Stunden nicht mehr vorhanden. Neben 43% VCH und 38% COD wurden 6% 7 und 8% 8 gefunden.

Beispiel 9

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,8 g (52 mmol) Butadien und
 52 g (620 mmol) 1-Hexen

wurden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen wurde die Hexenphase von höher siedenden Bestandteilen destillativ abgetrennt. Sie enthielt neben 85% Hexen die Isomerisierungsprodukte (E)-2-Hexen (10%) und (Z)-2-Hexen (GC/¹³C-NMR). Die Homo- und Co-Dimeren des vollständig umgesetzten Butadiens bestanden aus VCH (24%), COD (20%), 5-Methyliden-2-nonen = 10 (8%), 5-Ethenyl-1-octen (9%) = 9 und 1,5-Decadien = 11 (24%).

Beispiel 10

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 1,4 g (26 mmol) Butadien und
 3,5 g (42 mmol) 2-Hexen ((E)/(Z) = 2 : 1)

wurden nach 24 Stunden aufgearbeitet. Neben den Isodimeren des Butadiens (VCH und COD), die zu gleichen Teilen nach 90 %igem Umsatz entstanden, wurden keine Codimere gefunden. Das Isomerenverhältnis des 2-Hexens blieb unverändert.

Beispiel 11

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,8 g (52 mmol) Butadien
 52 g (640 mmol) 1,5-Hexadien.

Nach 12 Stunden wurde abgebrochen. Das überschüssige 1,5-Hexadien wurde abgetrennt und konnte erneut verwendet werden. Der Rückstand bestand aus je 9% VCH und COD und zwei höhersiedenden Codimer-Hauptkomponenten:

1,(E)-4,9-Decatrien = 12 (46%), 5-Methyliden-1,7-nonadien = 13.

Beispiel 12

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,8 g (52 mmol) Butadien und
 49 g (700 mmol) 3-Methyl-1-Buten

wurden nach 6 Stunden aufgearbeitet. Die Mischung enthielt 44% VCH und 36% COD. Es wurden zwei Codimere zu 12% bzw. 5% gefunden. Sie ließen sich nicht eindeutig identifizieren, da keine ausreichende Abtrennung von VCH gelang.

Beispiel 13

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂

100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 1,4 g (26 mmol) Butadien und
 7 g (120 mmol) Methylvinylether

- 5 Ohne die Katalyse abzurechnen, wurden die organischen Bestandteile umkondensiert. Überschüssiger Vinyl-
 ether wurde anschließend ausgetrieben. Neben 53% VCH und 42% COD wurden 5% 1-Methoxy-1, (Z)-4-hexa-
 dien = 14a gefunden.

Beispiel 14

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 2,8 g (52 mmol) Butadien und
 28 g (333 mmol) Ethylvinylether

15 Nach 8 Stunden war sämtliches Butadien umgesetzt. Es wurden 33% VCH, 42% COD und 11% (analog
 Beispiel 13) 1-Ethoxy-1, (Z)-4-hexadien = 14b ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Beispiel 15

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 2,1 g (39 mmol) Butadien und
 14 g (142 mmol) Diallylether

25 wurden 12 h gerührt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung mit sehr stark verdünnter Schwefelsäure wurde etwa
 1 g einer Mischung aus mindestens 5 Codimeren (m/z = 150 = Molekülpeak) isoliert, wobei zwei Hauptkompo-
 nenten mit 44% bzw. 30% relativer Häufigkeit zu verzeichnen waren.

Beispiel 16

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 2,5 g (46 mmol) Butadien

35 wurden nach kurzem Rühren (bis zur Homogenität) eingefroren und 36 g (348 mmol) Vinylbenzol zugefügt. Die
 anfänglich braun-rote Farbe der Lösung schlug nach violett um. Nach vollständigem Butadienumsatz war der
 Ansatz dunkelbraun gefärbt.

Es wurden 1,73 g Butadien-Isomere (15 mmol; VCH : COD 1.1) und 2,0 g (13 mmol) Codimere erhalten, die
 40 90% 1-Phenyl-(E)-1, (Z)-4-hexadien = 15 enthielten.

Vergleichsbeispiel

Es wurde analog Beispiel 16 gearbeitet, jedoch mit FeCl₂, statt (DAD1)FeCl₂. Neben 50% Codimeren wurden
 45 zu je 25% Butadien-isotrimere gefunden.

II. Umsetzungen mit Isopren

Beispiel 17

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 1,4 g (21 mmol) Isopren
 6 g (214 mmol) Ethen

55 Nach 24stündigem Schütteln bei Raumtemperatur wurden 1,5 g (49% Th.) Codimere isoliert, die 2-Methyl-2,
 (E)-4-hexadien = 16 (84%), 3-Methyl-(Z)-2, (E)-4-hexadien = 17 (8%) und etwa 4% 2-methyl-1, (E)-4-hexadien
 = 18; Isopren-Isodimere wurden nicht beobachtet.

Beispiel 18–19

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂ bzw. (DAD2)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien \times 2 THF
 1,8 g (42 mmol) Isopren
 6,7 g (160 mmol) Propen

ergaben nach 18 Stunden Produktgemische, die 2-Methyl-1, (E)5-heptadien = 19, 2,5-Dimethyl-1,4-hexadien =
 20, 2-Methyl-2(E)5-heptadien = 21 und 2,4-Dimethyl-1, (Z)-4-hexadien = 22 enthielten.

Beispiel	Ligand	19 [%]	20 [%]	21 [%]	22 [%]	Ausbeute [%]
18	DAD1	47	26	17	—	50
19	DAD2	—	2	—	96	98

Beispiel 20–26

100 mg (0,28 mmol) (DADX)FeCl₂, X = 1, 2, 4, 7, 8, 9
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,1 g (31 mmol) Isopren
 4,2 g (75 mmol) 1-Buten

1 ml Toluol als interner Standard. Die Verteilung der folgenden Produkte wurde gaschromatographisch ermittelt.

Beispiel	Ligand	23 [%]	24 [%]	25 [%]	26 [%]	Dimethyl- COD [%]	Reakt. zeit [h]	Umsatz [%]
20	DAD7	2	3	39	32	20	2	96
21	DAD5	15	8	29	27	29	6	53
22	DAD8	20	8	20	30	13	2	97
23	DAD1	3	36	6	24	12	2	70
24	DAD4	65	23	—	—	—	2	58
25	DAD2	57	40	—	—	—	2	33
26	DAD9	97,5	2,4	—	—	—	2	99

23 = 3-Methyl-5-methyliden-(Z)-2-hepten
 24 = 2,5-dimethyl-1,4-heptadien
 25 = 2-Methyl-1-(E)-6-octadien
 26 = 2-Methyl-2-(E)-6-octadien.

Beispiel 27

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 3,5 g (51 mmol) Isopren
 60 g (600 mmol) 1,5-Hexadien

Nach 12stündigem Rühren wurden 6,2 g (81% d. Th.) Codimere, 40% 8-Methyl-5-methyliden-1,7-nonadien = 27 und 20% 2-Methyl-2-(E)-8-decatrien = 28 enthalten.

Beispiel 28

100 mg (0,28 mmol) DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 3,5 g (51 mmol) Isopren
 50 g (714 mmol) 3-Methyl-1-buten

Nach 10 Stunden wurden 4,2 g (90% d. Th.) Reaktionsprodukt isoliert. Etwa die Hälfte bestand aus 1,6-Dimethylcyclooctadien, ansonsten konnten 25% 2,6-Dimethyl-5-methyliden-2-hepten = 29 neben 9% eines unbekannten Codimeren (m/z: 138 (M⁺, 5%), 69 (100%), 41 (90%), Rest unter 15% nachgewiesen werden.

Beispiel 29

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,5 g (37 mmol) Isopren
 17,5 g (168 mmol) Vinylbenzol

Nach 2 Stunden konnten bei vollständigem Isopren-Umsatz Codimere isoliert werden, die zu 70% aus 5-Methyl-1-phenyl-(E)-1,4-hexadien = 30 bestanden.

III. Umsetzungen mit Piperylen (1,3-Pentadien)

Beispiel 30

- 5 100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,1 g (41 mmol) Piperylen
 6,7 g (239 mmol) Ethen
- 10 Nach 24 Stunden wurden 1,8 g (46% d. Th.) 2-Methyl-1, (Z)-4-hexadien = 31 erhalten, dessen Reinheit 96% überschritt.

Beispiel 31

- 15 200 mg (0,56 mmol) (DAD1)FeCl₂
 200 mg (0,88 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 1,75 g (26 mmol) Piperylen
 6,7 g (159 mmol) Propen
- 20 ergaben nach einer Reaktionsdauer von 10 Stunden 1,3 g (46% d. Th.) Codimere, die 72% 4-Methyl-1,6-heptadien = 32 und 18% 4-Methyl-1, (E)-5-heptadien = 33 enthielten.

IV. Umsetzungen mit 2,3-Dimethylbutadien

Beispiel 32

- 25 100 mg (0,28 mmol) DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 1,44 g (18 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
 6,0 g (214 mmol) Ethen
- 30 24 Stunden nach Beginn der Umsetzung wurden 0,72 g (37% d. Th.) Codimere isoliert. Sie setzten sich aus 60% 4,5-dimethyl-1,4-hexadien = 34 und 25% 2,3-Dimethyl-2, (E)-4-hexadien = 35 zusammen.

Beispiel 33

- 35 200 mg (0,56 mmol) (DAD1)FeCl₂
 200 mg (0,88 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 1,75 g (18 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
 5,70 g (136 mmol) Propen
- Innerhalb von 10 Stunden wurden 1,7 g (70% d. Th.) Codimere gebildet. Eine Drehbandkolonnen-Destillation lieferte vier an den Produkten angereicherte Fraktionen. Danach wurden NMR-spektroskopisch folgende Isomere identifiziert:
- 45 28% 2,3-Dimethyl-1,6-heptadien = 36
 16% 5,6-Dimethyl-1,5-heptadien = 37
 28% 2,4,5-Trimethyl-1,4-hexadien = 38
 14% 2,3-Dimethyl-2,(2)-5-heptadien = 39

Beispiel 34

- 50 180 mg (0,46 mmol) (DAD2)FeCl₂
 170 mg (0,75 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 55 2,1 g (26 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
 14 g (170 mmol) 1,5-Hexadien

- 60 Nach 5 Stunden war der Dien-Umsatz abgeschlossen. Es wurden ausschließlich Codimere isoliert, nämlich 29% 7,8-Dimethyl-5-methyliden-1,7-nonadien = 40 und 67% 8,9 Dimethyl-1,5-decatrien = 41, die präparativ-gaschromatographisch gereinigt wurden.

Beispiel 35

- 65 100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,1 g (26 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
 7,5 g (168 mmol) Vinylbenzol

Es wurden nach 2 Stunden 4,1 g (85% d. Th.) 1-Phenyl-4,5-dimethyl-(E)-1,4-hexadien = 42 (98% Reinheit) isoliert.

V. Umsetzungen mit 2-Methyl-1,3-pentadien

Beispiel 36

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 2,8 g (34 mmol) 2-Methyl-1,3-pentadien
 9 g (321 mmol) Ethen

Nach 24 Stunden wurden 1,7 g (31% d. Th.) an 3,5-Dimethyl-1,4-hexadien = 43 isoliert.

Beispiel 37

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 3,3 g (40 mmol) 2-Methyl-1,3-pentadien
 8,8 g (209 mmol) Propen

8 Stunden nach Anspringen der Reaktion wurden 1,9 g Reaktionsprodukte isoliert, die 75% 4,6-Dimethyl-1,5-heptadien = 44, 13% 2,3,5-Trimethyl-1,5-hexadien = 45, 8% 2,4,8-Trimethyl-2,5,7-nonatrien = 46 (2-Methyl-1,3-pentadien-Isodimeres) und 3% eines Codimeren aus zwei Methylpentadien- und einer Propen-Einheit (MS: m/z = 206 (M⁺, 1%), 83 (100%), 53 (38%), 41 (25%)), enthielten. Die fraktionierte Destillation ermöglichte die Anreicherung der einzelnen Substanzen.

VI. Umsetzung mit 1,(E)-3-Hexadien

Beispiel 38

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 1,05 g (12,8 mmol) 1,(E)-3-Hexadien
 4,2 g (150 mmol) Ethen

Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur wurde quantitativ 3-Ethyl-1,(Z)-4-hexadien = 47 isoliert.

VII. Umsetzung mit 3-Methyl-1,3-pentadien

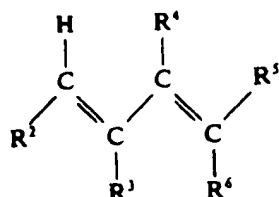
Beispiel 39

100 mg (0,28 mmol) (DAD1)FeCl₂
 100 mg (0,44 mmol) Mg-Butadien × 2 THF
 0,7 g (8,5 mmol) 3-methyl-1,3-pentadien
 7,5 g (268 mmol) Ethen

Innerhalb von 6 Stunden hatten sich 0,65 g (70% d. Th.) Codimere gebildet, die 50% 3,4-Dimethyl-1, (Z)-4-hexadien = 48 und 35% 5-Methyl-1,4-heptadien = 49 enthielten.

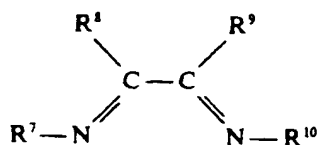
Patentansprüche

- Verfahren zur Addition eines 1-Olefins der allgemeinen Formel R¹-CH=CH₂, wobei R¹=H, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-omega-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₆-C₁₀-Aryl ist, an ein 1,3-Dien der allgemeinen Formel



wobei die R² bis R⁶ gleich oder verschieden sein können und H, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1-Olefin und das 1,3-Dien bei -25 bis +50°C in Gegenwart eines ternären Katalysatorsystems miteinander umsetzt, das im wesentlichen aus (1)

mindestens einem Salz des Fe, Ni, Pd oder Cr, (2) einem Grignard-Reagenz, einem Lithiumalkyl oder einem Magnesiumalkyl, und (3) einem 1,4-Diaza-1,3-dien der allgemeinen Formel



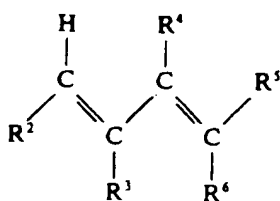
besteht, wobei die Reste R^7 bis R^{10} folgende Bedeutung haben

R^7, R^{10} können $C_1 - C_8$ -Alkyl oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl sein

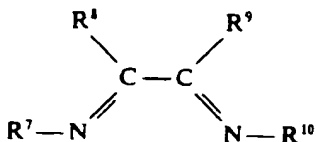
R^8, R^9 können H oder $C_1 - C_8$ -Alkyl sein oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Carbocyclen bilden

R^9 und R^{10} können zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclen bilden.

2. Verfahren zur Addition eines 1-Olefins der allgemeinen Formel $R^1 - CH = CH_2$, wobei $R^1 = H, C_1 - C_{10}$ -Alkyl, $C_3 - C_{10}$ -omega-Alkenyl, $C_1 - C_{10}$ -Alkoxy oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl ist, an ein 1,3-Dien der allgemeinen Formel



wobei die R^2 bis R^6 gleich oder verschieden sein können und H, $C_1 - C_4$ -Alkyl, $C_2 - C_4$ -Alkenyl oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1-Olefin und das 1,3-Dien bei -25 bis $+50^\circ C$ in Gegenwart eines Katalysators miteinander umsetzt, der durch Anlagerung eines 1,4-Diaza-1,3-diens der allgemeinen Formel



an ein Fe-, Ni-, Pd- oder Cr-Salz und anschließende Reduktion des Anlagerungsprodukts mit einem Grignard-Reagenz, einem Lithiumalkyl oder einem Magnesiumalkyl hergestellt worden ist, wobei die Reste R^7 bis R^{10} folgende Bedeutung haben

R^7, R^{10} können $C_1 - C_8$ -Alkyl oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl sein

R^8, R^9 können H oder $C_1 - C_8$ -Alkyl sein oder zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Carbocyclen bilden

R^9 und R^{10} können zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclen bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,4-Diaza-1,3-dien-Komponente des Katalysators Diacetyldianil, Glyoxal-bis(2,6-dimethyl-anil), Glyoxal-bis(isopropylimin), Glyoxal-bis(diisopropyl-methylimin), Biacetyl-bis(2,6-dimethylanil) oder 2-Benzoylpyridin-(R)-menthylin verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der Eisen enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Reduktion des Katalysatormetalls ein Magnesiumalkyl verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Magnesiumalkyl Magnesium-Butadien ($\times 2$ THF) oder Magnesium-Isopren verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 0 bis $50^\circ C$ durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1-Olefin 1-Hexen, 1-Penten, 1-Buten, Propen, Ethen, Vinylcyclohexen, Styrol, Methylvinylether oder Ethylvinylether einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,3-Dien Isopren, Pipyren, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Hexadien oder Butadien einsetzt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)